

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-232613

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl.⁶

B 6 0 R 21/26

識別記号

庁内整理番号

8817-3D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平6-180570

(22) 出願日 平成6年(1994)7月7日

(31) 優先権主張番号 特願平5-353718

(32) 優先日 平5(1993)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(71) 出願人 391027505

センサー・テクノロジー株式会社

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番地の5

(72) 発明者 伊藤 裕二

兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化
薬株式会社姫路工場内

(72) 発明者 木村 歩

兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化
薬株式会社姫路工場内

(74) 代理人 弁理士 梶 良之

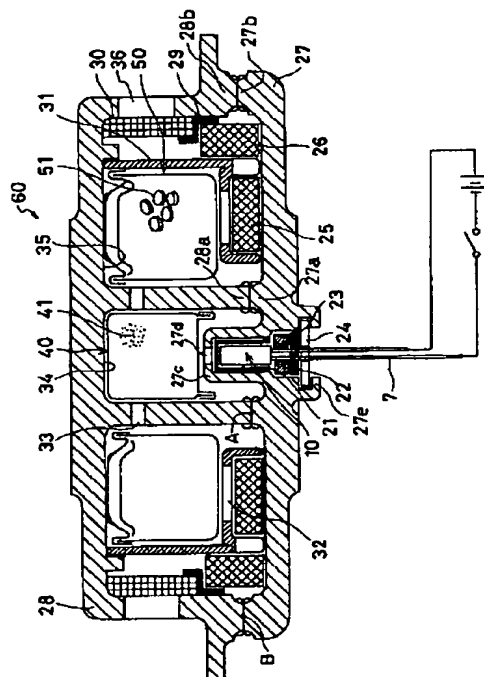
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エアバッグ用ガス発生器およびスクイブ

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高温にさらされても安定した性能を維持し、更に火災等により加熱されると、自動的に発火する安全性の高いエアバッグのガス発生器を提供する。

【構成】 軽合金素材で形成されたケーシング27、28内に収納されているスクイブ10、着火剤41又はガス発生剤51が、炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物からなる自動発火性火薬組成物又は炭水化物、塩素酸塩、金属酸化物及び合成樹脂からなる自動発火性火薬組成物を含み、ケーシング27、28の機械的強度が低下する前自動発火する。そして、炭水化物はガス化成分、オキソハロゲン酸塩は酸素供給成分であり、両者の組合せによつての発火温度を選択できる。金属酸化物は安定化成分である。合成樹脂はバインダーであり、安定した発火温度に寄与する。また、スクイブを、同様に作用する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部にスクイブ又は着火剤の一種以上と、ガス発生剤とを有するエアバッグ用ガス発生器において、前記スクイブ、着火剤又はガス発生剤のうちの少なくとも一つが、炭水化物、オキシハロゲン酸塩、金属

酸化物からなる自動発火性火薬組成物を含んでいるエアバッグ用ガス発生器。

【請求項2】 前記スクイブ、着火剤及びガス発生剤はアルミニウム合金等の軽合金素材で形成されたケーシング内に収納され、前記自動発火性火薬組成物は165～220℃の範囲で自動発火する請求項1記載のエア

バッグ用ガス発生器。

【請求項3】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物が平均粒径0.5mm～0.0001mmであり、オキシハロゲン酸塩の平均粒径が1.0mm～0.0001mmであり、金属酸化物の粒径が0.5mm以下である請求項1記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項4】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物が95.0～1.0重量%、オキシハロゲン酸塩が95.0～1.0重量%、金属酸化物が30.0～0.01重量%である請求項1記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項5】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物とオキシハロゲン酸塩の少なくとも一方が金属酸化物でコーティングされている請求項1記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項6】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物とオキシハロゲン酸塩と金属酸化物とが均一に混合されている請求項1記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項7】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物が蔗糖であり、オキシハロゲン酸塩が塩素酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、過臭素酸塩、ヨウ素酸塩又は過ヨウ素酸塩の単独又はこれらの混合物であり、金属酸化物が酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛の単独又はこれらの混合物である請求項1記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項8】 内部にスクイブ又は着火剤の一種以上と、ガス発生剤とを有するエアバッグ用ガス発生器において、前記スクイブ、着火剤又はガス発生剤のうちの少なくとも一つが、炭水化物、オキシハロゲン酸塩、金属

2

酸化物の粒径が0.5mm以下である請求項8記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項11】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物が95.0～1.0重量%、オキシハロゲン酸塩が95.0～1.0重量%、金属酸化物が30.0～0.01重量%、合成樹脂が0.5～20.0重量%である請求項8記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項12】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物とオキシハロゲン酸塩の少なくとも一方が金属酸化物でコーティングされている請求項8記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項13】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物とオキシハロゲン酸塩と金属酸化物とが均一に混合されている請求項8記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項14】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物とオキシハロゲン酸塩と金属酸化物の混合物が合成樹脂により造粒されている請求項8記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項15】 前記自動発火性火薬組成物における炭水化物が蔗糖であり、オキシハロゲン酸塩が塩素酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、過臭素酸塩、ヨウ素酸塩又は過ヨウ素酸塩の単独又はこれらの混合物であり、金属酸化物が酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛の単独又はこれらの混合物であり、合成樹脂がシリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ブチルゴムの何れかである請求項8記載のエアバッグ用ガス発生器。

【請求項16】 スクイブカップとスクイブ塞栓とで形成される密封された火薬室と、前記スクイブ塞栓を貫通して前記火薬室に至る電極リードピンと、該電極リードピンの先端に連結される電橋線と、前記火薬室内に収納される火薬とからなり、前記火薬が、炭水化物、オキシハロゲン酸塩、金属酸化物からなる自動発火性火薬組成物を含んでいるスクイブ。

【請求項17】 上記火薬が、上記電橋線に接する点火薬と、該点火薬に接する上記自動発火性火薬組成物からなる層構造である請求項16記載のスクイブ。

【請求項18】 スクイブカップとスクイブ塞栓とで形成される密封された火薬室と、前記スクイブ塞栓を貫通して前記火薬室に至る電極リードピンと、該電極リードピンの先端に連結される電橋線と、前記火薬室内に収納される火薬とからなり、前記火薬が、炭水化物、オキシハロゲン酸塩、金属酸化物、合成樹脂からなる自動発火性火薬組成物を含んでいるスクイブ。

【請求項19】 上記火薬が、上記電橋線に接する点火薬と、該点火薬に接する上記自動発火性火薬組成物からなる層構造である請求項18記載のスクイブ。

【請求項20】 アルミニウム合金等の軽金属素材で形成されたケーシングにスクイブを保持するエアバッグ用ガス発生器であって、

3

前記スクイブは、スクイブカップとスクイブ塞栓とで形成される密封された火薬室と、前記スクイブ塞栓を貫通して前記火薬室に至る電極リードピンと、該電極リードピンの先端に連結される電橋線と、前記火薬室内に収納される火薬とからなり、

前記火薬が、上記電橋線に接する点火薬と、該点火薬に接する自動発火性火薬組成物からなる層構造であり、この自動発火性火薬組成物が炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物、合成樹脂からなり、

前記スクイブの自動発火性火薬組成物に相当する部分が前記ケーシングと非接触状態で前記ケーシング内に露出しているエアバッグ用ガス発生器。

【請求項 21】 内筒及び外筒を有する上ケーシング部分と、前記内筒及び外筒に対応する内筒及び外筒を有する下ケーシング部分とを突き合わせて摩擦溶接し、前記内筒内の中央空間と前記内筒及び前記外筒で囲われた外側空間を有し、アルミニウム合金等の軽金属素材で形成されたケーシングを備えるエアバッグ用ガス発生器であって、

前記中央空間に着火剤とスクイブとを配設し、前記外側空間にガス発生剤とフィルタとを配設し、

前記スクイブ外面を電気絶縁材料で被覆した状態にし、この被覆状態のスクイブを前記ケーシング内に挿入して固定し、このスクイブ内に、炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物、合成樹脂からなる自動発火性火薬組成物が収納されているエアバッグ用ガス発生器。

【請求項 22】 前記ケーシングから前記中央空間内に突設された筒状ボス部に、前記スクイブを挿入して固定し、前記筒状ボス部の高さは前記摩擦溶接の部位より高くなっている請求項 21 記載のエアバッグ用ガス発生器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エアバッグ用ガス発生器が外部から火災等で加熱されたとき所定の温度で発火してケーシングの破壊を防ぐことが出来る自動発火機能付エアバッグ用ガス発生器に関する。また、この自動発火機能付エアバッグ用ガス発生器に適したスクイブに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、乗り物の衝突時において乗員の安全を確保するために、ガス発生器で発生させたガスでエアバッグを膨張させる乗り物の乗員保護装置が知られている。このガス発生器は、ガス発生剤と、該ガス発生剤を発火させる着火剤と、該着火剤を発火させるスクイブとをケーシング内に収納した構造になっている。なお、スクイブと着火剤は必ず共存させる必要があるわけではなく、いずれか一方だけの場合もある。この場合にはいずれか一方に他方の機能を持たせている。そして、前記ケーシングは、軽量化等の要請から、通常アルミニウム

4

合金等の軽合金素材で形成される。

【0003】 この軽合金素材は高温に加熱されると機械的強度が低下する。従って、このような材料をケーシングに使用したガス発生器において、衝突時にスクイブにより着火剤を発火させ、続いてガス発生剤を発火してガスを発生させる通常の場合には特に問題は生じないが、例えば、車両火災や倉庫火災において、通常では発生しないような外部からの加熱が加わる。この時、着火剤あるいはガス発生剤の発火温度がケーシングの機械的強度が低下する温度より高いと、ケーシングの機械的強度が低下した後に発火する。そのため、ガス発生器内に生じた圧力によってケーシングが破壊され、破片となって飛散する危険があった。

【0004】 この問題に対して、アメリカ合衆国特許第 4,561,675 号明細書には、金属箔からなる一つ独立した部材である金属容器に機械的強度が低下しない約 177°C の温度で自然発火する一次発火剤が内包され、この金属容器が耐熱性接着剤あるいはクッションによりガス発生剤のケーシングの内側に固定され、かつこの一次発火剤の発火方向が、約 343°C で発火する着火剤あるいはガス発生剤に向けられた構造を有する自動発火装置に関する技術が開示されている。

【0005】 また、特開平 2-74441 号公報においても、約 160~180°C の周辺温度で発火する一次発火剤を内包する一次発火剤ケーシングが断熱材を介してガス発生剤のケーシングの開口部に嵌め込まれた構造を有する自動発火装置に関する技術が開示されている。

【0006】 また、特開平 5-229397 号公報では、スクイブに内蔵される火薬として、150~300°C で 3 分以内に発火する含硫黄バインダー／過塩素酸アンモニウムを主たる成分とするものを採用する自動発火装置に関する技術が開示されている。

【0007】 また、ガス発生剤は通常、アジ化ソーダを主成分とする薬剤が用いられる。この薬剤は適度な燃焼速度と高温や低温下での長期間の安定性を持つものであるが、その自動発火温度は 400°C 以上と高く、この温度ではアルミニウム合金等の軽合金素材の機械的強度はかなり低下しているため、ケーシングの破壊をもたらす。

【0008】 また、着火剤は通常着火剤容器に入れられて密封される。この着火剤として使われる薬剤はホウ素、硝酸カリウム混合物が用いられ、約 500°C で自動発火する。この温度ではアルミニウム合金等の軽合金素材の機械的強度はかなり低下している。

【0009】 スクイブは通常、有底筒状のスクイブカップ内に火薬が充填され、リードピンで外部と連結している加熱用の電橋線を持つスクイブ塞栓で密閉され、火薬が電橋線に接する構造になっている。このスクイブに充填される火薬は、通常着火性の良さと安全性から、金属粉又は有機酸と過塩素酸塩の混合物が使用される。外部

から急速に加熱された場合、例えばトリシネート／過塩素酸カリウムでは約270°Cで自動発火し、ジルコニウム／過塩素酸カリウムでは約350°Cで自動発火する。このスクイブに充填される他の火薬として、アメリカ合衆国特許第3,773,351号明細書には、蔗糖と酸化物とからなるものが開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前記アメリカ合衆国特許第4,561,675号や特開平2-74441号公報のガス発生器では、ガス発生器内に特別に自動発火装置用の収納部を形成する必要があるという問題点があった。特開平5-229397のガス発生器では、着火剤兼用の自動発火剤をスクイブの火薬に用いるものであり、経時劣化によって生じる酸性物質により、これ接している電橋線が腐食し、通常の作動時にスクイブが発火せず不動作となる恐れがあった。アメリカ合衆国特許第3,773,351号明細書のスクイブは、蔗糖と酸化物とからなる火薬を用いているので、180°C近辺での自動発火性を有することは明らかであるが、熱安定性が悪い。すなわち、107°C×400時間などの如き100°C近辺の耐熱老化基準をクリアせず、実際上は使用できない。また、従来使用されている自動発火剤は高温安定性に欠けたり、着火剤と兼用しているものは必要な燃焼速度を有しないという問題点を有していた。

【0011】特に、スクイブに自動発火剤を含ませるものは、スクイブがガス発生器内部に収納されるという構造から、周囲の熱が伝わりにくく、その結果、外部からの加熱に対して所定の温度領域で自動発火しない場合があるという問題点があった。この問題点は、ガス発生剤や着火剤に自動発火剤を含ませる場合でも生じる問題点である。

【0012】本発明は、従来の技術の有するこのような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、乗員保護装置としてのエアバッグを始動させるガス発生器が、スクイブ、着火剤、ガス発生剤のうちの少なくとも一つに自動発火剤を含んでいる場合であっても、外部からの加熱に対して所定の温度領域で自動発火し、且つ長時間高温にさらされても安定した性能を維持し、安全且つ確実であるエアバッグ用ガス発生器を提供するものである。また、このようなエアバッグ用ガス発生器に組み込まれる最適なスクイブを提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成する為になされた本発明のエアバッグ用ガス発生器は、軽合金素材等で形成されたケーシング内に収納されているスクイブ、着火剤又はガス発生剤のうちの少なくとも一つが、炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物からなる自動発火性火薬組成物を含んでいるものであり、この自動発火性火薬組成物は165~220°Cの温度範囲

で自動発火性を有する。周囲からの熱が伝わり難い環境下にある場合の自動発火性火薬組成物としては、更に合成樹脂を加え、炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物、合成樹脂からなり、165~200°Cのより低い温度範囲で自動発火性を有するものにすることもできる。そして、外部加熱によりケーシングの機械的強度が低下する前の上記温度範囲で、スクイブ、着火剤又はガス発生剤のいずれかに含まれた上記火薬組成物が自動発火する。

10 【0014】前記自動発火性火薬組成物における炭水化物はガス化成分であり、オキソハロゲン酸塩は酸素供給成分であり、金属酸化物は耐熱老化防止剤であり、合成樹脂はこれら火薬組成物粒子間の熱伝導性の改善に寄与する成分である。従って、これらの組合せによって、165~220°Cの自動発火温度又は更に低温の自動発火温度である165~200°Cを、任意に選定できる。特に自動車に搭載されるエアバッグのガス発生器は夏場の屋外駐車場、熱帯地域等の高温場に長時間放置される場合があるので、高温安定性は不可欠である。この熱安定性に寄与するのが前記金属酸化物であり、特に炭水化物あるいは／及びオキソハロゲン酸塩の粒子をコーティングして、両者の直接接触を避ける事により、熱安定性を向上させるものである。また、合成樹脂は、上記火薬組成物粒子を相互に密に接触させて、火薬組成物粒子間の熱伝導性を向上させる事により、自動発火温度を下げる作用を有している。

20 【0015】165~220°C又は165~200°C内の所望発火温度及び適合する燃焼速度を得るために、炭水化物が好ましくは95.0~1.0重量%、オキソハロゲン酸塩が好ましくは95.0~1.0重量%、金属酸化物が好ましくは30.0~0.01重量%、これに合成樹脂を添加する場合には好ましくは0.5~20.0重量%添加する。この成分比は、炭水化物とオキソハロゲン酸塩が燃焼に必要な化学量論比を基準にし、ガス発生器の必要部位に適合する燃焼速度に合わせて上記成分範囲内で変化させて良い。特に、金属酸化物は好ましくは30.0~0.01重量%、特に好ましくは、10.0~1.0重量%である。そして、使用するガス発生器の内部構造による燃焼速度調節の為に適宜変えて良い。炭水化物がこの範囲外であると、燃焼速度が異状となる恐れがある。オキソハロゲン酸塩がこの範囲外であると、自動発火機能が損なわれる恐れがある。金属酸化物がこの範囲外であると、耐熱老化性と自動発火機能が損なわれる恐れがある。火薬組成物粒子間の熱伝導性を調整する合成樹脂は、この範囲外であると、混合の程度により自己発火温度が著しく変化する恐れがある。

30 【0016】炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物の粒径は、確実な着火性と高温安定性に大きく影響する。炭水化物の平均粒径が好ましくは0.5mm~0.

7

0.001mmであり、オキソハロゲン酸塩の平均粒径が好ましくは1.0mm~0.0001mmであり、金属酸化物の粒径が好ましくは0.5mm以下である。炭水化物の粒径がこの範囲外であると、耐熱老化性が損なわれる恐れがある。オキソハロゲン酸塩の粒径がこの範囲外であると、燃焼速度が異状となる恐れがある。金属酸化物の粒径がこの範囲外であると、耐熱老化性と自動発火機能が損なわれる恐れがある。特に、金属酸化物の粒径は炭水化物の粒径の1/10以下であることが望ましい。

【0017】金属酸化物の平均粒径が炭水化物とオキソハロゲン酸塩の少なくとも一方の平均粒径の1/10以下であり、炭水化物とオキソハロゲン酸塩の少なくとも一方が金属酸化物でコーティングされていると、確実な着火性と高温安定性が確保される。コーティング方法は、まず、炭水化物と金属酸化物を混合し、炭水化物表面に金属酸化物をコーティングする。また別にオキソハロゲン酸塩と金属酸化物を混合し、オキソハロゲン酸塩表面に金属酸化物をコーティングする。次に両者を混合する。この操作により高温安定性が向上し、コーティング量により燃焼速度が調節される。

【0018】各成分の平均粒径がすべて0.05mm以下である場合には、三成分を同時に混合しても構わない。

【0019】各成分のうちの炭水化物としては、蔗糖、乳糖、ブドウ糖、粉末セルロース、デキストリン、木粉等が単独又は混合物で使用出来る。好ましい自動発火温度165~200°C又は165~220°Cを持つものとしては蔗糖を使用するのが好ましい。

【0020】各成分のうちのオキソハロゲン酸塩としては、塩素酸カリウム、過塩素酸カリウム、塩素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、塩素酸バリウム、過塩素酸バリウム等の塩素酸塩、過塩素酸塩の他、臭素酸カリウム、過臭素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、過臭素酸ナトリウム等の臭素酸塩、過臭素酸塩や、ヨウ素酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、ヨウ素酸ナトリウム、過ヨウ素酸ナトリウム等のヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩が使用出来る。特に好ましいのは、取扱易さの観点から塩素酸塩、過塩素酸塩である。更に好ましいのは、塩素酸カリウム、過塩素酸カリウムである。

【0021】各成分のうちの金属酸化物としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化カリウム、酸化ナトリウム、酸化セシウム等が使用出来る。酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛は取扱易さの観点から好ましい。また、軽質酸化マグネシウムは粒径が細かく且つ均一であるという観点から特に好ましい。

【0022】各成分のうちの合成樹脂としては、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ブチルゴム等が使用出来る。一液室温硬化型シリコ

8

ン樹脂が取り扱い易さと熱安定性の観点から特に好ましい。なお、造粒は炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物を混合した後に、合成樹脂を加えて混練することによりなされる。

【0023】特に、ガス発生剤に上記成分の自動発火性火薬組成物を主として含ませる場合には、燃焼速度調節の為に、必要ならば打錠あるいは適当なバインダーを使用して錠剤成形しても良い。更に、燃焼速度調節の為に、タルク、酸化アルミナ、二酸化ケイ素等の無機粉末、そして木粉、合成樹脂粉末、松脂粉末等有機物粉末を適宜加えても良い。

【0024】特に、スクイブに上記成分の自動発火性火薬組成物を含ませる態様としては、電橋線に直接、接するようにしても良い。しかし、非常に短い着火時間が好ましい場合には、電橋線に本来の点火薬を接するようにし、この点火薬に上記成分の自動発火性火薬組成物が接する層構造にすることが好ましい。このような、スクイブは自動発火機能を求められる部分に汎用的に使用可能な単品となる。

【0025】このような点火薬としては、金属粉/KC1O₄、ジアゾジニトロフェノール(DDNP)、テトラセン/トリシネート、トリシネート/KC1O₄、ロダン化鉛/KC1O₃等が使用できるが、熱安定性の点と着火性の良さから金属粉/KC1O₄が好ましい。

【0026】この金属粉には、ジルコニウム、タングステン、チタン、アルミ、マグネシウム、鉄、ニッケル、銅の単独あるいは二種以上を組み合わせ使用できる。着火性の良い点からは、ジルコニウム単一又はジルコニウムとタングステンの混合物が好ましい。

【0027】このようなスクイブをアルミニウム合金等の軽金属素材で形成されたケーシング内に保持するエアバッグ用ガス発生器であっては、前記スクイブが、電橋線に接する点火薬と、該点火薬に接する自動発火性火薬組成物からなる層構造であり、この自動発火性火薬組成物が炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物、合成樹脂からなり、このスクイブの自動発火性火薬組成物に相当する部分が前記ケーシングと非接触状態で前記ケーシング内に露出しているエアバッグ用ガス発生器にすることができる。すなわち、合成樹脂を含む上記自動発火性火薬組成物によるスクイブの要部は、ケーシングとの熱伝達を良くするためにケーシングと接触させることを求められるものではない。そのため、ケーシングへのスクイブの取付構造が簡略化される。

【0028】また、ケーシングが、内筒及び外筒を有する上ケーシング部分と、前記内筒及び外筒に対応する内筒及び外筒を有する下ケーシング部分とを突き合わせて摩擦溶接し、前記内筒内の中央空間と前記内筒及び前記外筒で囲われた外側空間を有し、アルミニウム合金等の軽金属素材で形成された場合、前記スクイブ外面を電気絶縁材料で被覆した状態にし、この被覆状態のスクイブ

を前記ケーシング内に挿入して固定し、このスクイブ内に、炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物、合成樹脂からなる自動発火性火薬組成物が収納されているエアバッグ用ガス発生器とすることができる。電気絶縁材料でスクイブへの熱伝導が制限される場合でも、自動発火機能が損なわれない。前記ケーシングから前記中央空間内に突設された筒状ボス部に、前記スクイブを挿入して固定する場合には、前記筒状ボス部の高さは前記摩擦溶接の部位より高くし、スクイブが溶接時の熱影響を受けないようにすることが好ましい。

【0029】

【作用】エアバッグ用ガス発生器におけるスクイブ、着火剤、ガス発生剤のいずれも特定の発火機能を有している。このガス発生器は夏場等に高温にさらされ、何年もの長期間にわたって自動車に装着されたままになる。そのため、発火機能が損なわれることがない高温安定性が求められるが、この高温安定性は上記火薬組成物における金属酸化物によって達成される。そして、車両火災や倉庫火災の際に、ガス発生器のケーシングの機械的強度が著しく低下する前に、スクイブ、着火剤、ガス発生剤のいずれかに含まれた上記自動発火性火薬組成物がその自動発火機能によって発火し通常の作動と同じ点火になってケーシングの破裂が防止される。この自動発火機能は上記火薬組成物における金属酸化物によって夏場の高温に長年さらされても維持される。すなわち、炭水化物とオキソハロゲン酸塩とが金属酸化物によって安定的に隔離された状態が確保され、所定の自動発火温度で溶けた炭水化物がオキソハロゲン酸塩に至って発火する。

【0030】スクイブ、着火剤、ガス発生剤に上記自動発火性火薬組成物を含ませると、外部からの熱がスクイブ、着火剤、ガス発生剤に伝わり、上記火薬組成物が加熱される。このような間接加熱であるため、上記火薬組成物が設置されている状態によっては外部の熱が伝わりにくい場合がある。この場合、炭水化物とオキソハロゲン酸塩とが金属酸化物によって安定的に隔離されているため、炭水化物が溶ける状態が安定せず、自動発火温度にばらつきを生じる場合がある。このばらつきを少なくして、結果的に自動発火温度を下げる役割を果たすのが合成樹脂である。この合成樹脂が炭水化物とオキソハロゲン酸塩と金属酸化物との間を適当にブリッジし、このブリッジの部分を通じての熱伝導によって炭水化物が安定的に溶ける、金属酸化物及び合成樹脂の間をぬってオキソハロゲン酸塩に至って自動発火するという現象になる。このような状態を保持するために、金属酸化物が所定の粒径と所定の含有量であるとともに、合成樹脂も所定の含有量であることが望ましい。しかし、自動発火性火薬組成物に対する熱伝導が十分に配慮されるような場合には、この合成樹脂を含まないものとする事ができる。

【0031】

【実施例】以下、上述したスクイブ、着火剤、ガス発生剤が収納されるガス発生器の一例を図面に従って説明する。なお、スクイブと着火剤はいずれか一方だけであってもよいが、両者が収納された場合を以下に説明する。図1は本発明のエアバッグ用ガス発生器60の断面図である。

【0032】図1のエアバッグ用ガス発生器60において、27はアルミ合金製の下ケーシングであり、内筒27aと外筒27bとを有する。28は同じくアルミ合金の上ケーシングであり、内筒28aと外筒28bとを有する。そして、内筒27a、28a同士と、外筒27b、28b同士とが突き合わされ、A部とB部の摩擦溶接により接合されてケーシングを形成する。また、下ケーシング27の中央に袋状の突出部27cが一体に形成され、突出部27cの中央に連通穴27dが設けられている。さらに、上ケーシング28の内筒28aにオリフィス33が開口し、上ケーシング28の外筒28bにガス放出穴36が開口している。

【0033】このように、ケーシングには、下ケーシング27の外筒27bと上ケーシング28の外筒28bで囲われた環状の外側空間35と、下ケーシング27の内筒27aと上ケーシング28の内筒28aで囲われた部分及び突出部27cの内部からなる中央空間34とが存在する。中央空間34の下ケーシング27の内筒27aと上ケーシング28の内筒28aで囲われた部分には着火剤容器40が収納され、中央空間34の突出部27cの部分にはスクイブ10が収納されている。外側空間35は、オリフィス32を有するインナーウォール31で区間される。そして、インナーウォール31の内側には、ガス発生剤容器50が収納され、インナーウォール31の外側には、オリフィス32の出口に位置する第1クーラント25と、第2クーラント26と、フィルターカバー29でシールされるフィルター30とが収納されている。

【0034】特に、突出部27c内のスクイブ10は、エラストマーの如き電気絶縁材料21で被覆され、フェライトカバー22と第1押さえ板23と第2押さえ板24を介して下ケーシング27のかしめ部27eで固定されている。このように、スクイブ10が電気絶縁材料21で被覆されていると、電気絶縁材料21が断熱材としても機能するため、車両火災等の場合には、外部の熱は主としてリードピン7を伝わってスクイブ10に伝達される。

【0035】図1のように、スクイブ10を電気絶縁材料21を介して突出部27c内に挿入するためには、電気絶縁材料21の成形の精度がある程度必要である。そこで、図2のエアバッグ用ガス発生器61のように、袋状の突出部に代わり、筒状ボス部27fにし、電気絶縁材料21及びスクイブ10の大部分を下ケーシング27の内筒27aと上ケーシング28の内筒28aで囲われ

た部分に突設させ、組立を容易にすることができる。この場合、筒状ボス部27fの高さを摩擦溶接部位Bより距離Hだけ高くし、摩擦溶接のバリの飛散などによる熱影響が電気絶縁材料21に及ばないようにする。また、スクイプ10の先端を電気絶縁材料21を介して着火剤容器40に当てている。

【0036】このエアバッグ用ガス発生器60、61の通常の作動を説明すると、先ず、リードピン7を通じて所定の電流がスクイプ10の図示されていない電橋線に流れると、スクイプ10内の火薬が発火し、スクイプ先端が破られ、高温で高圧のガスが放出される。この高温ガスは着火剤容器40を破り、収納されている着火剤を着火させる。着火剤が燃焼して発生した高温ガスはオリフィス33を通り、ガス発生剤容器50を破り、収納されているガス発生剤51を着火させる。ガス発生剤51が燃焼することで多量のガスが発生し、発生したガスはオリフィス32を経て第1クーラント25及び第2クーラント26を通り、冷却と燃焼残渣捕集が行われた後、フィルター30を通り、ミストが除かれ、ガス放出穴36を経て図示されないエアバッグ内へと放出される。

【0037】図3は、スクイプ10の火薬室8内に点火薬4と本発明の自動発火性火薬組成物5とを2層構造に配列した例である。このスクイプ10を図1のように保持すると、スクイプ10の自動発火性火薬組成物5の部分は、断熱材としても機能する電気絶縁材料21で被覆された状態で下ケーシング27の袋状突出部27c内に収納される。図4は、スクイプ11の火薬室8内に本発明の自動発火性火薬組成物5だけを収納した例である。図5は、スクイプ12の点火薬4に火薬玉を利用しこの点火薬4を本発明の自動発火性火薬組成物5で覆った火薬室8に収納した例である。

【0038】図3及び図5のスクイプ10、12における通常の作動は、先ず電極リードピン7に所定の電流が流れると、電橋線2が加熱され、点火薬4を着火させる。次いで火薬組成物5が発火し、スクイプ内が高温且つ高圧になることにより、スクイプの先端が破られ、高温・高圧ガスが放出される。スクイプ10、12が事故等により外部から加熱された場合、スクイプ内の温度が165～220℃又は165～200℃に達すると、まず自動発火性火薬組成物5が自動発火し、次いで点火薬4が発火し、スクイプ内が高温且つ高圧となることにより、スクイプ先端が破られ、高温・高圧ガスが放出される。そして、図1及び図2に関して上述したように、着火剤容器40次いでガス発生剤容器50が破られ順次高温・高圧ガスを発生していく。

【0039】図4のスクイプ11における通常の作動は、先ず電極リードピン7に所定の電流が流れると、電橋線2が加熱され、火薬組成物5を着火させる。スクイプ内が高温且つ高圧になることにより、スクイプの先端が破られ、高温・高圧ガスが放出される。スクイプ11

が外部から加熱された場合、スクイプ内の温度が165～220℃又は165～220℃に達すると、自動発火性火薬組成物5が自動発火し、スクイプ内が高温且つ高圧となることにより、スクイプ先端が破られ、高温・高圧ガスが放出される。そして、図1及び図2に関して上述したように、着火剤容器40次いでガス発生剤容器50が破られ順次高温・高圧ガスを発生していく。

【0040】このように、図3乃至図5の自動発火性火薬組成物5が165～220℃又は165～200℃で自動発火する為、図1及び図2のケーシング27、28がアルミ軽合金で作られている場合でも、火災等においてケーシングが加熱されて機械的強度が低下する前に自動発火性火薬組成物が発火するので、ケーシングが破壊されたり、破片が周囲に飛散したりする危険性がない。特に、図1及び図2の着火剤容器40又はガス発生剤容器50に本発明の自動発火性火薬組成物を収納する場合には、スクイプが点火せずに残る場合があるが、スクイプに本発明の自動発火性火薬組成物を収納すると、ガス発生器内の全ての火薬が点火される。

【0041】特に、図1及び図2の如く、スクイプ10に対する熱伝導が電気絶縁材料21や容器からの突出によって制限される場合には、炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物、合成樹脂からなり、165～200℃の低温で安定して発火する自動発火性火薬組成物をスクイプ10に含ませるとよい。

【0042】図6は、ガス発生剤容器50の外観図の一例である。アルミ箔のカップで形成された容器の中にガス発生剤が収納されている。図7は、本発明の自動発火性火薬組成物を錠剤のガス発生剤51としてガス発生剤容器50に収納した断面図の一例である。図8は、本発明の自動発火性火薬組成物5を粉末のままガス発生剤容器50に収納した断面図の一例である。なお、図7、図8において、52はガス発生剤の振動を防止するためのセラミックスクッション材である。

【0043】図1において、このガス発生剤容器50を有するガス発生器60が車両火災又は倉庫火災等により外部から加熱された場合、ガス発生剤容器50に収納されているガス発生剤（自動発火性火薬組成物）51の温度が165～220℃又は165～200℃に達すると、ガス発生剤（自動発火性火薬組成物）51は自動発火し、ガス発生剤容器50を破り、高温ガスがオリフィス33を通り、着火剤容器40を破り、着火剤を着火させると同時に、第1クーラント25、第2クーラント26を通過後、フィルター30を通り外部へ放出される。図7又は図8のガス発生剤（自動発火性火薬組成物）51が165～220℃又は165～200℃で自動発火する為、図1の下ケーシング27と上ケーシング28がアルミ軽合金で作られている場合でも、ケーシングが破壊されて破片が周囲に飛散する危険性がない。

【0044】図9は、着火剤容器40内に本発明の自動発火性火薬組成物5を収納した例である。図10は、着火剤容器40内に本発明の自動発火性火薬組成物5とボロン／硝酸カリウムの着火剤41と共に2層構造で収納した例である。

【0045】図1において、この着火剤容器40を有するガス発生器60が車両火災又は倉庫火災等により外部から加熱された場合、着火剤容器40に収納されている自動発火性火薬組成物5の温度が165～220℃又は165～200℃に達すると、自動発火性火薬組成物5は自動発火し、着火剤容器40を破り、高温・高压ガスを放出する。放出されたガスがオリフィス33を通り、ガス発生剤容器50を破り、収納されているガス発生剤51を着火させる。ガス発生剤51が燃焼することにより多量のガスが発生し、生成ガスは第1クーラント25、第2クーラント26を通過後、フィルター30を通り外部へ放出される。図9又は図10の自動発火性火薬組成物5が165～220℃又は165～200℃で自動発火する為、図1の下ケーシング27と上ケーシング28がアルミ軽合金で作られている場合でも、ケーシングが破壊されて破片が周囲に飛散する危険性がない。

【0046】この本発明による自動発火性火薬組成物は、車両等が通常の使用環境で遭遇する最も苛酷と考えられる条件である120℃×100時間又は107℃×400時間の耐熱老化試験において性能劣化することなく、自動点火機能や本来の点火機能を維持することが出来る。そのことを以下の実施例により説明する。

【0047】以下に、実施例と比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。まず、スクイブに合成樹脂を含まない本発明の自動発火性火薬組成物（炭化水素／オキソハロゲン酸塩／金属酸化物）を含ませた場合の実施例を説明する。このスクイブについては単独でも評価した。尚、例中の部は重量部を示す。

【0048】〔実施例1～3、比較例1～3〕図11において、空間101が10ミリリットルであるSUS製

容器100には圧力センサ110を取り付けた。SUS製容器100の蓋にはスクイブ10を取り付けた。スクイブ10の電極リードピン7はスクイブ発火用電源と電流計測用のオシロスコープにつなげた。圧力センサ110の端子は計測用オシロスコープにつなげた。スクイブに所定電流を流して発火させ、電流が切れてから、圧力が発生する迄の時間 t (msec.)と、発生最大圧力値 P_{max} (psi.)を計測した。

【0049】自動発火性火薬組成物を以下の方法により調製した。平均粒径0.2mmの塩素酸カリウム（試薬；和光純薬工業製）74.8部に平均粒径0.001mm以下の超微粉末の軽質酸化マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.2部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、塩素酸カリウム表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。次に平均粒径0.05mmの蔗糖（台糖株式会社製）23.0部に前記軽質酸化マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.0部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、蔗糖表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。塩素酸カリウム／酸化マグネシウムと、蔗糖／酸化マグネシウムの上記全量を合わせて混合し、自動発火性火薬組成物を得た。

【0050】スクイブは以下の方法により組み立てた。図3に示されるようにスクイブカップ6にスクイブシース9を入れ、自動発火性火薬組成物5を40mgを入れた。次に、点火薬4（ジルコニウム／過塩素酸カリウム）120mgを入れ、スクイブ塞栓1を嵌入した。比較のために、酸化マグネシウムを入れていない蔗糖／塩素酸カリウムの火薬を調製し、上記と同様にスクイブを組み立てた。スクイブの履歴は、常温のみ、120℃×100時間、107℃×400時間の3種類を用意した。結果を表1に示した。比較例では、120℃×100時間、107℃×400時間のいずれも不発となったが、本発明によるものは発生圧力に変化はなかった。

【0051】

【表1】

スクイブ温度履歴に与えるMgOの効果(1)
—スクイブ点火試験—

	No	スクイブ 温度履歴	火薬組成物 MgOの有無	着火時間 (msec)	発生圧力 Pmax(psi)
実施例	1	室温	有	1.10	1,250
	2	120℃ 100時間	有	1.05	1,210
	3	107℃ 400時間	有	1.08	1,190
比較例	1	室温	無	0.95	1,280
	2	120℃ 100時間	無	不発	—
	3	107℃ 400時間	無	不発	—

【0052】〔実施例4～6, 比較例4～6〕図12において、空間101が10ミリリットルであるSUS製容器120には、蓋部分にスクイブ10を取り付けた。蓋部分には温度計測用の穴がけられており、熱電対を入れて、容器温度をモニターする。ブンゼンバーナの火力で容器120を加熱し、スクイブが自動発火した容器温度を記録した。スクイブは前記実施例と同じものを用*

*意した。結果は表2に示した。比較例では、120℃×100時間、107℃×400時間のいずれも不発となったが、本発明によるものは上記耐熱試験後も200℃付近で全て自動発火した。

【0053】

【表2】

スクイブ温度履歴に与えるMgOの効果(2)
—スクイブ自動発火試験—

	No	スクイブ 温度履歴	火薬組成物 MgOの有無	発火時の 容器温度℃	発火迄 の時間	備 考
実施例	4	室温	有	203	2分40秒	
	5	120℃ 100時間	有	210	2分50秒	
	6	107℃ 400時間	有	208	2分45秒	
比較例	4	室温	無	188	2分23秒	
	5	120℃ 100時間	無	不発	—	容器温度300℃ で加熱止め
	6	107℃ 400時間	無	不発	—	容器温度300℃ で加熱止め

【0054】〔実施例7～9, 比較例7～9〕図1において、ガス発生剤ペレット51の薬量5.5g、着火剤41の薬量1.7gとしたアルミケーシング製ガス発生器

に前記実施例と同じスクイブを取り付けた。ガス発生器は空中に吊るした後、下から薪の炎により加熱し、自動発火させるボンファイヤー試験を行った。そして、自動

発火迄の加熱時間と、発火後のガス発生器の状態を観察した。その結果は表3に示した。比較例では、 $120^{\circ}\text{C} \times 100$ 時間、 $107^{\circ}\text{C} \times 400$ 時間の耐熱老化試験後は共にケーシング破裂となったが、本発明によるも*

*のは室温のみの状態と全く同じであった。

【0055】

【表3】

スクイブ温度履歴に与えるMgOの効果(3)

- ボンファイヤ試験 -

	No	スクイブ 温度履歴	火薬組成物 MgOの有無	発火迄 の時間	発火後のガス 発生器の外観
実施例	7	室温	有	2分25秒	異常なし
	8	120℃ 100時間	有	2分38秒	異常なし
	9	107℃ 400時間	有	2分33秒	異常なし
比較例	7	室温	無	2分17秒	異常なし
	8	120℃ 100時間	無	5分03秒	ケーシング 破 裂
	9	107℃ 400時間	無	4分38秒	ケーシング 破 裂

【0056】次にガス発生剤に本発明の自動発火性火薬組成物(炭化水素/オキソハロゲン酸塩/金属酸化物系)を含ませた場合の実施例を以下に説明する。

【0057】〔実施例10~18, 19~21〕自動発火性火薬組成物を以下の方法により調製した。平均粒径0.2mmの塩素酸カリウム(試薬;和光純薬工業製) 74.8部に平均粒径0.001mm以下の超微粉末の軽質酸化マグネシウム(試薬;和光純薬工業製) 1.2部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、塩素酸カリウム表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。次に平均粒径0.05mmの蔗糖(台糖株式会社製) 23.0部に前記軽質酸化マグネシウム(試薬;和光純薬工業製) 1.0部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、蔗糖表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。塩素酸カリウム/酸化マグネシウムと、蔗糖/酸化マグネシウムの上記全量を合わせて混合し、自動発火性火薬組成物を得た。

【0058】自動発火性火薬組成物は直径10mmの白に入れ、500kgの荷重をかけてプレス成形し、平均1個あたり約0.6gのガス発生剤ベレットを得た。そして、図7の如く、ガス発生剤容器50に上記ベレット20gを入れて図6の如く封じた。これを12個用意し、室温、 $120^{\circ}\text{C} \times 100$ 時間、 $107^{\circ}\text{C} \times 400$ 時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後に図1で示した如く、ジルコニウム/過塩素酸カリウム120m 50

g入りスクイブ10と、着火剤(ボロン/硝酸カリウム) 1.0g入り着火剤容器40そして上記ガス発生剤容器50を収納したアルミケーシング製ガス発生容器60を組み立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンクによる圧力-時間試験と、薪による加熱試験(ボンファイヤ試験)を行った。結果は、表4、表6に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、温度履歴の差はわずかであった。ボンファイヤ試験でも、温度履歴の差は見られなかった。尚、表4における着火時間tとは、スクイブ電流が切れてから圧力が立ち上がる迄の時間とした。

【0059】〔比較例10~18, 19~21〕前記実施例と比較の為、酸化マグネシウムを加えずに蔗糖/塩素酸カリウムガス発生剤を調製した。このものを前記実施例と同じく直径10mmの白に入れ、500kgの荷重をかけてプレス成形し、平均1個あたり約0.6gのガス発生剤ベレットを得た。図7の如く、ガス発生容器50に上記ベレット20gを入れて図6の如く封じた。これを12個用意し、室温、 $120^{\circ}\text{C} \times 100$ 時間、 $107^{\circ}\text{C} \times 400$ 時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、ジルコニウム/過塩素酸カリウム120mg入りスクイブ10と、着火剤(ボロン/硝酸カリウム) 1.0g入り着火剤容器40、そして上記ガス発生剤容器50を収納したアルミケーシング製ガス発生器を組み立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンクによる圧力-時間試験と、薪による

加熱試験（ボンファイアー試験）を行った。結果は表5、表6に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、120°C×100時間と、107°C×400時間の温度履歴を与えたものは全て不発となり、ガス発生剤が発火しなかった。ボンファイアー試験でも、120°C×100時間と、107°C×400時間の温度履歴を与えたものは正常なガス発生が行われなかった。

【0060】〔実施例22～30、31～33〕自動発火性火薬組成物を以下の方法により調製した。平均粒径0.05mmの木粉23.0部に前記軽質マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.0部を加え混合した。これに前記実施例で調製した塩素酸カリウム/酸化マグネシウム混合物76.0部を加え混合した。上記、木粉/塩素酸カリウム/酸化マグネシウム組成物24.0部と、前記実施例で調製した蔗糖/塩素酸カリウム/酸化マグネシウム系自動発火性火薬組成物76.0部を混合して、粉末状ガス発生剤を得た。図8の如く、ガス発生剤ケーシング50に上記ガス発生剤20gを入れて図6の如く封じた。これを12個用意し、室温、120°C×100時間、107°C×400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、ジルコニウム/過塩素酸カリウム120mg入りスクイブ10と、着火剤（ボロン/硝酸カリウム）1.0g入り着火剤容器40、そして上記ガス発生剤容器50を収納したアルミケーシング製ガス発生器60を組み立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンクによる圧力-時間試験と、薪による加熱試験（ボンファイアー試験）を*

*行った。結果は、表7、表9に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、温度履歴の差はわずかであった。ボンファイアー試験においても、温度履歴の差は見られなかった。

【0061】〔比較例22～30、31～33〕前記実施例22～30で調製したガス発生剤で、酸化マグネシウムを加えず、他は同組成比率である木粉/蔗糖/塩素酸カリウム混合物を調製しガス発生剤とした。図8の如く、ガス発生剤容器50に上記ガス発生剤20gを入れて図6の如く封じた。これを12個用意し、室温、120°C×100時間、107°C×400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、ジルコニウム/過塩素酸カリウム120mg入りスクイブ10と、着火剤（ボロン/硝酸カリウム）1.0g入り着火剤容器40、そして上記ガス発生剤容器50を収納したアルミケーシング製ガス発生器60を組み立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンク圧力-時間試験と、薪による加熱試験（ボンファイアー試験）を行った。結果は、表8、表9に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、120°C×100時間と107°C×400時間の温度履歴を与えたものは全て不発となり、ガス発生剤が発火しなかった。ボンファイアー試験でも、120°C×100時間と107°C×400時間の温度履歴を与えたものは正常なガス発生が行われなかった。

【0062】

【表4】

ガス発生剤ペレットの温度履歴に与えるMgOの効果(1)

— 60ℓタンク試験 —

	No	ガス発生剤 温度履歴	MgOの 有 無	ガス発生器 試験温度	着火時間 (msec)	最高圧力 KPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
実施例	10	室温	有	室温	6.6	223.3	58.3	なし
	11			85°C	6.0	288.1	55.7	なし
	12			-40°C	8.8	170.2	66.4	なし
	13	120°C 100時間	有	室温	7.2	219.4	57.5	なし
	14			85°C	5.9	277.0	53.8	なし
	15			-40°C	9.2	176.6	69.7	なし
	16	107°C 400時間	有	室温	7.8	230.2	60.2	なし
	17			85°C	6.5	268.1	55.4	なし
	18			-40°C	8.9	165.8	65.3	なし

【0063】

50 【表5】

ガス発生剤ペレットの温度履歴に与えるMgOの効果(2)

- 60ℓタンク試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	MgOの 有 無	ガス発生剤 試験温度	着火時間 (msec)	最高圧力 kPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
比較例	10	室温	無	室温	6.0	240.5	51.1	なし
	11			85℃	5.5	288.9	48.3	なし
	12			-40℃	8.4	200.6	58.1	なし
	13	120℃ 100時間	無	室温	不着火	—	—	—
	14			85℃	不着火	—	—	—
	15			-40℃	不着火	—	—	—
	16	107℃ 400時間	無	室温	不着火	—	—	—
	17			85℃	不着火	—	—	—
	18			-40℃	不着火	—	—	—

【0064】

* * 【表6】

ガス発生剤ペレットの温度履歴に与えるMgOの効果(3)

- ボンファイヤ試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	MgOの 有 無	発火迄 加熱時間	発火後のガス 発生剤の外観
実施例	19	室温	有	2分35秒	異常なし
	20	120℃ 100時間	有	2分51秒	異常なし
	21	107℃ 400時間	有	2分38秒	異常なし
比較例	19	室温	無	2分13秒	異常なし
	20	120℃ 100時間	無	4分38秒	ガス発生剤 不発
	21	107℃ 400時間	無	5分12秒	ガス発生剤 不発

【0065】

【表7】

ガス発生剤粉末の温度履歴に与えるMgOの効果(1)
- 60ℓタンク試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	MgOの 有 無	ガス発生器 試験温度	着火時間 t(msec)	最高圧力 kPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
実施例	22	室温	有	室温	5.5	235.2	60.9	なし
	23			85℃	4.9	271.1	51.3	なし
	24			-40℃	7.2	160.4	70.3	なし
	25	120℃ 100時間	有	室温	5.3	240.0	63.8	なし
	26			85℃	5.1	281.3	61.0	なし
	27			-40℃	6.6	178.5	73.8	なし
	28	107℃ 400時間	有	室温	4.8	228.6	59.4	なし
	29			85℃	4.9	287.2	52.0	なし
	30			-40℃	7.0	180.2	75.5	なし

【0066】

* * 【表8】

ガス発生剤粉末の温度履歴に与えるMgOの影響(2)
- 60ℓタンク試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	MgOの 有 無	ガス発生器 試験温度	着火時間 t(msec)	最高圧力 kPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
比較例	22	室温	無	室温	5.3	240.5	58.8	なし
	23			85℃	4.5	288.1	53.4	なし
	24			-40℃	8.0	190.3	70.3	なし
	25	120℃ 100時間	無	室温	不着火	—	—	—
	26			85℃	不着火	—	—	—
	27			-40℃	不着火	—	—	—
	28	107℃ 400時間	無	室温	不着火	—	—	—
	29			85℃	不着火	—	—	—
	30			-40℃	不着火	—	—	—

【0067】

【表9】

ガス発生剤粉末の温度履歴に与えるMgOの影響(3)
 - ボンファイヤ試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	MgOの 有 無	発火迄 加熱時間	発火後のガス 発生器の外観
実施例	31	室 温	有	2分43秒	異常なし
	32	120℃ 100時間	有	2分47秒	異常なし
	33	107℃ 400時間	有	2分33秒	異常なし
比較例	31	室 温	無	2分28秒	異常なし
	32	120℃ 100時間	無	5分02秒	ガス発生剤 不発
	33	107℃ 400時間	無	4分51秒	ガス発生剤 不発

【0068】次に、着火剤に本発明の自動発火性火薬組成物（炭化水素／オキシハロゲン酸塩／金属酸化物系）を含ませた場合の実施例を説明する。

【0069】〔実施例34～42，43～45〕自動発火性火薬組成物を以下の方法により調製した。平均粒径0.2mmの塩素酸カリウム（試薬；和光純薬工業製）74.8部に前記軽質酸化マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.2部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、塩素酸カリウム表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。次に平均粒径0.05mmの蔗糖（台糖株式会社製）23.0部に前記軽質酸化マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.0部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、蔗糖表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。塩素酸カリウム／酸化マグネシウムと、蔗糖／酸化マグネシウムの上記全量を合わせて混合し、自動発火性火薬組成物を得た。

【0070】図9の如く、着火剤容器40に上記火薬組成物10gを入れて封じた。これを12個用意し、室温、120℃×100時間、107℃×400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、ジルコニウム／過塩素酸カリウム120mg入りスクイブ10と、アジ化ソーダ系ガス発生剤55g入りガス発生剤容器50、及び上記自動発火性火薬組成物入り着火剤容器を収納したアルミケーシング製ガス発生器

60を組み立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンクによる圧力-時間試験と、薪による加熱試験（ボンファイア試験）を行った。結果は、表10、表12に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、温度履歴の差はみられなかった。また、ボンファイア試験においても、温度履歴の差は見られなかった。尚、着火時間t(msec)は、スクイブの電流が切れてからの圧力が立ち上がる迄の時間とした。

【0071】〔比較例34～42，43～45〕前記実施例と比較の為、酸化マグネシウムを加えずに蔗糖／塩素酸カリウムガス発生剤を調製した。このものを前記実施例と同じく容器に入れて12個用意し、室温、120℃×100時間、107℃×400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、着火剤以外は前記実施例と同仕様のガス発生器を組み立てた。このガス発生器を用いて前記実施例と同じ評価試験を行った。結果は表11、表12に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、120℃×100時間と、107℃×400時間の温度履歴を与えたものは全て不発となり、ガス発生剤に着火できなかった。ボンファイア試験でも、120℃×100時間と、107℃×400時間の温度履歴を与えたものは共にケーシングが破損した。

【0072】

〔表10〕

着火剤の温度履歴に与えるMgOの効果(1)

- 60ℓタンク試験 -

	No	着火剤 温度履歴	MgOの 有 無	収発生器 試験温度	着火時間 (msec)	最高圧力 KPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
実施例	34	室 温	有	室 温	5. 0	150.4	54. 0	なし
	35			85℃	3. 8	178.6	42. 8	なし
	36			-40℃	6. 3	135.3	59. 4	なし
	37	120℃ 100時間	有	室 温	4. 8	147.2	52. 0	なし
	38			85℃	3. 9	175.3	41. 9	なし
	39			-40℃	6. 6	137.7	58. 3	なし
	40	107℃ 400時間	有	室 温	5. 2	149.5	53. 3	なし
	41			85℃	4. 1	175.2	40. 8	なし
	42			-40℃	6. 1	138.8	58. 4	なし

【0073】

* * 【表11】

着火剤の温度履歴に与えるMgOの効果(2)

- 60ℓタンク試験 -

	No	着火剤 温度履歴	MgOの 有 無	収発生器 試験温度	着火時間 (msec)	最高圧力 KPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
比較例	34	室 温	無	室 温	4. 8	155.5	53. 6	なし
	35			85℃	4. 0	177.4	40. 7	なし
	36			-40℃	6. 1	128.1	60. 3	なし
	37	120℃ 100時間	無	室 温	不着火	—	—	—
	38			85℃	不着火	—	—	—
	39			-40℃	不着火	—	—	—
	40	107℃ 400時間	無	室 温	不着火	—	—	—
	41			85℃	不着火	—	—	—
	42			-40℃	不着火	—	—	—

【0074】

【表12】

着火剤の温度履歴に与えるMgOの効果(3)
— ボンファイヤ試験 —

	No	着火剤 温度履歴	MgOの 有 無	着火迄 加熱時間	着火後のガス 発生器の外観
実施例	43	室 温	有	2分35秒	異常なし
	44	120℃ 100時間	有	2分44秒	異常なし
	45	107℃ 400時間	有	2分50秒	異常なし
比較例	43	室 温	無	2分28秒	異常なし
	44	120℃ 100時間	無	4分52秒	ケーシング 破 裂
	45	107℃ 400時間	無	5分01秒	ケーシング 破 裂

【0075】次に、炭水化物／オキシハロゲン酸塩／金属酸化物の3成分系自動発火性火薬組成物における炭水化物及び金属酸化物の種々の組合せ例を表13により説明する。

【0076】〔実施例46～48、比較例46～51〕表2に示した組合せにおいて、下記割合で混合し火薬組成物とした。

蔗糖（台糖株式会社製）

23.0重量%（実施例46と比較例46、47）

デキストリン（試薬：キシダ化学株式会社製）

23.0重量%（実施例47と比較例48、49）

セルロース（試薬：和光純薬工業製）

23.0重量%（実施例48と比較例50、51）

塩素酸カリウム（試薬：関東化学株式会社製）

74.0重量%（実施例46～48）

77.0重量%（比較例46～51）

MgO（試薬：和光純薬工業製）

2.0重量%（実施例46）

ZnO（試薬：和光純薬工業製）

2.0重量%（実施例47）

CaO（試薬：和光純薬工業製）

2.0重量%（実施例48）

【0077】尚、混合は炭水化物と、金属酸化物を混合し、別に塩素酸カリウムと金属酸化物を混合した後、両者を合わせて混合した。

【0078】得られた自動発火性火薬組成物は、内容積1リットルのステンレス製容器に圧力センサーを取り付けた試験装置を用いて、この容器中で粉末のまま5gを燃焼させ、着火時間と発生圧力を測定した。（1リットルタンク試験）

30 【0079】尚、自動発火性火薬組成物の着火には、ロダン鉛点火玉とボロン／硝酸カリウム着火剤0.6g入りのスクイブを用いた。着火時間は、スクイブの着火電流が切れてから圧力が発生する迄の時間とした。

【0080】更に自動発火性火薬組成物は、120℃×100時間と、107℃×400時間の温度履歴を与え、耐熱老化性を調べた。自動発火性火薬組成物の自動発火温度は、示差熱分析装置（型名DSC220：セイコー電子工業株式会社製）をもちいて測定した。以上の試験の結果をまとめて表13に示した。

40 【0081】

【表13】

	No	成 分				初 期 性 能			120℃100時間後性能			
		炭 水 化 物		塩素酸 カリウム 平均粒径	金 属 酸 化 物		燃焼 時間 msec	最高 圧力 ato	自動 発火 温度 ℃	燃焼 時間 msec	最高 圧力 atm	自動 発火 温度 ℃
		種 類	平均粒径 mm		種 類	平均粒径 mm						
実施例	46	蔗 糖	0.02	0.2	MgO	0.001以下	43	40.5	188	44	39.0	183
	47	サトウ	0.01	0.1	ZnO	0.03	51	34.2	220	53	30.1	231
	48	粉末セロース	0.03	0.1	CaO	0.01	57	29.9	248	62	27.3	255
比較例	46	蔗 糖	0.6	0.2	無	—	42	41.7	183	不着火	—	—
	47	蔗 糖	0.02	0.2	無	—	50	37.0	172	不着火	—	—
	48	サトウ	0.7	0.1	無	—	53	32.1	223	不着火	—	—
	49	サトウ	0.01	0.1	無	—	49	32.8	210	不着火	—	—
	50	粉末セロース	0.03	0.1	無	—	59	27.6	243	不着火	—	—
	51	粉末セロース	0.03	0.1	無	—	55	30.4	242	不着火	—	—

【0082】実施例46～48においては、本発明の仕様を満たす条件であるが、初期性能と、120℃×100時間の耐熱老化後との間に、性能にあまり変化は見られなかった。

【0083】比較例46～51は、金属酸化物が存在しなかったが、120℃×100時間の耐熱老化後はすべて不着火となった。また自動発火温度も測定できなかった。尚、耐熱老化後の性状は、実施例が変化なかったのに比べ、比較例ではすべて熱的作用により黒褐色に変色していた。

【0084】以上により、本発明の自動発火性火薬組成物は、特定の高温領域で自動発火する機能を持ち、120℃×100時間の耐熱老化後も安定した燃焼性能を維持した。

【0085】次に、スクイブに本発明の自動発火性火薬組成物（炭化水素／オキソハロゲン酸塩／金属酸化物／合成樹脂系）を含ませた場合の実施例を説明する。このスクイブについても単独で評価した。

【0086】〔実施例1～3、比較例1～3〕図11において、空間101が10ミリリットルであるSUS製容器100には圧力センサ110を取り付けた。SUS製容器100の蓋にはスクイブ10を取り付けた。スクイブ10の電極リードピン7はスクイブ発火用電源と電流計測用のオシロスコープにつなげた。圧力センサ110の端子は計測用オシロスコープにつなげた。スクイブに所定電流を流して発火させ、電流が切れてから、圧力が発生する迄の時間t(msec.)と、発生最大圧力値Pmax.(psi.)を計測した。

【0087】火薬組成物を以下の方法により調製した。平均粒径0.2mmの塩素酸カリウム（試薬；和光純薬

工業製）74.8部に前記超微粉末軽質酸化マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.2部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、塩素酸カリウム表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。次に平均粒径0.05mmの蔗糖（台糖株式会社製）23.0部に前記軽質酸化マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.0部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、蔗糖表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。塩素酸カリウム／酸化マグネシウムと、蔗糖／酸化マグネシウムの上記全量を合わせて混合後、シリコーン樹脂（信越シリコーンKE441T；信越化学工業株式会社製）5.0部を加え、30分間混練した。その後48時間室温で放置し、シリコーン樹脂を硬化させ、自動発火性火薬組成物を得た。

【0088】スクイブは以下の方法により組み立てた。スクイブカップ6にスクイブシース9を入れ、自動発火性火薬組成物60mgを入れた。次に、点火薬4（ジルコニウム／過塩素酸カリウム）140mgを入れ、スクイブ塞栓1を嵌入了。比較のために、合成樹脂を加えずに蔗糖／塩素酸カリウム／酸化マグネシウムの火薬を調製し、上記と同様にスクイブを組み立てた。スクイブの履歴は、常温のみ、120℃×100時間、107℃×400時間の3種類を用意した。結果を表14に示した。比較例では、120℃×100時間、107℃×400時間のいずれも結果のバラツキが大きかった。本発明によるものは着火時間、発生圧力ともに、安定した結果が得られた。

【0089】

【表14】

スクイブ中の自動発火性火薬中の
合成樹脂の有無による影響 (1)
— スクイブ点火試験 —

	No	スクイブ 温度履歴	火薬組成物 合成樹脂有無	着火時間 t(msec)	発生圧力 Pmax(psi)
実施例	1	室温	有	1. 1 1	1,650
	2	120℃ 100時間	有	1. 1 2	1,610
	3	107℃ 400時間	有	1. 1 2	1,620
比較例	1	室温	無	1. 1 0	1,670
	2	120℃ 100時間	無	1. 0 5	1,480
	3	107℃ 400時間	無	1. 0 8	1,520

【0090】〔実施例4～6, 比較例4～6〕図12において、空間101が10ミリリットルであるSUS製容器120には、蓋部分にスクイブ10を取り付けた。蓋部分には温度計測用の穴があげられており、熱電対を入れて、容器温度をモニターする。プンゼンバーナの火力で容器120を加熱し、スクイブが自動発火した容器温度を記録した。スクイブは前記実施例と同じものを用*

*意した。結果は表15に示した。比較例では、200℃以上で自動発火し、バラツキが大きかったが、本発明によるものは耐熱試験後も180℃付近で全て自動発火し、バラツキが少なかった。

【0091】

【表15】

スクイブ中の自動発火性火薬中の合成樹脂の有無による影響 (2)
— 自動発火試験 —

	No	スクイブ 温度履歴	火薬組成物 合成樹脂有無	発火時の 容器温度℃	発火迄 の時間	備 考
実施例	4	室温	有	178	2分03秒	
	5	120℃ 100時間	有	180	2分10秒	
	6	107℃ 400時間	有	181	2分07秒	
比較例	4	室温	無	205	2分35秒	
	5	120℃ 100時間	無	212	2分46秒	
	6	107℃ 400時間	無	214	2分51秒	

【0092】〔実施例7～9, 比較例7～9〕スクイブ 発生器61において、ガス発生剤ペレット51の薬量510がケーシング内に露出した図2のエアバッグ用ガス 50 5g、着火剤41の薬量1.7gとしたアルミケーシング

グ製ガス発生器に前記実施例と同じスクイブを取り付けた。ガス発生器は空中に吊るした後、下から薪の炎により加熱し、自動発火させるボンファイヤー試験を行った。そして、自動発火迄の加熱時間と、発火後のガス発生器の状態を観察した。その結果は表16に示した。比*

スクイブ中の自動発火性火薬中の合成樹脂の有無による影響(3)
- ボンファイヤー試験 -

	No	スクイブ 温度履歴	火薬組成物 合成樹脂有無	発火迄 の時間	発火後のガス 発生器の外観
実施例	7	室温	有	2分13秒	変化なし
	8	120℃ 100時間	有	2分15秒	変化なし
	9	107℃ 400時間	有	2分09秒	変化なし
比較例	7	室温	無	2分33秒	フィルター 破れ有り
	8	120℃ 100時間	無	2分49秒	フィルター 破れ有り
	9	107℃ 400時間	無	2分44秒	フィルター 破れ有り

【0094】次にガス発生剤に本発明の自動発火性火薬組成物(炭化水素/オキソハロゲン酸塩/金属酸化物/合成樹脂系)を含ませた場合の実施例を説明する。

〔実施例10~18, 19~21〕火薬組成物を以下の方法により調製した。平均粒径0.2mmの塩素酸カリウム(試薬;和光純薬工業製)74.8部に前記軽質酸化マグネシウム(試薬;和光純薬工業製)1.2部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、塩素酸カリウム表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。次に平均粒径0.05mmの蔗糖(台糖株式会社製)23.0部に前記軽質酸化マグネシウム(試薬;和光純薬工業製)1.0部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、蔗糖表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。塩素酸カリウム/酸化マグネシウムと、蔗糖/酸化マグネシウムの上記全量を合わせて混合後、シリコン樹脂(信越シリコンKE441T;信越化学工業株式会社製)5.0部を加え30分間混練した。その後48時間室温で放置し、樹脂を硬化させ自動発火性火薬組成物を得た。

【0095】この自動発火性火薬組成物を直径10mmの白に入れ、500kgの荷重をかけてプレス成形し、平均1個あたり約0.6gのガス発生剤ベレットを得た。そして、図7の如く、ガス発生剤容器50に上記ベレット25gを入れて図6の如く封じた。これを12個用意し、室温、120℃×100時間、107℃×

* 較例では、120℃×100時間、107℃×400時間の耐熱老化試験後は共にフィルター破れを生じたが、本発明によるものは外観の変化はなかった。

【0093】

【表16】

400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後に図1で示した如く、ジルコニウム/過塩素酸カリウム120mg入りスクイブ10と、着火剤(ボロン/硝酸カリウム)1.0g入り着火剤容器40そして上記ガス発生剤容器50を収納したアルミケーシング製ガス発生容器60を組立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンクによる圧力-時間試験と、薪による加熱試験(ボンファイヤー試験)を行った。結果は、表17、表19に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、温度履歴の差はほとんどみられなかった。ボンファイヤー試験でも、温度履歴の差は見られなかった。尚、着火時間tとは、スクイブ電流が切れてから圧力が立ち上がる迄の時間とした。

【0096】〔比較例10~18, 19~21〕前記実施例と比較の為、シリコン樹脂で造粒せずにガス発生剤を調製した。このものを前記実施例と同じく直径10mmの白に入れ、500kgの荷重をかけてプレス成形し、平均1個あたり約0.6gのガス発生剤ベレットを得た。図7の如く、ガス発生容器50に上記ベレット25gを入れて図6の如く封じた。これを12個用意し、室温、120℃×100時間、107℃×400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、ジルコニウム/過塩素酸カリウム120mg入りスクイブ10と、着火剤(ボロン/硝酸カリウム)1.0g入り着火剤容器40、そして上記ガス発生剤容

器50を収納したアルミケーシング製ガス発生器を組み立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンクによる圧力-時間試験と、薪による加熱試験（ボンファイアー試験）を行った。結果は表18、表19に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、結果のバラツキが大きかった。ボンファイアー試験では、フィルター破れが発生した。

【0097】〔実施例22～30、31～33〕自動発火性火薬組成物を以下の方法により調製した。平均粒径0.05mmの木粉23.0部に前記軽質マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.0部を加え混合した。これに前記実施例と同様にして調製した塩素酸カリウム／酸化マグネシウム混合物76.0部を加え混合した後、シリコン樹脂5.0部を加え、30分間混練造粒した。その後48時間室温で放置し、樹脂を硬化させた。上記、木粉／塩素酸カリウム／酸化マグネシウム／シリコン樹脂組成物24.0部と、前記実施例と同様にして調製した蔗糖／塩素酸カリウム／酸化マグネシウム／シリコン樹脂系自動発火性火薬組成物76.0部を混合して、ガス発生剤粉末を得た。図8の如く、ガス発生剤容器50に上記ガス発生剤25gを入れて図6の如く封じた。これを12個用意し、室温、120°C×100時間、107°C×400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、ジルコニウム／過塩素酸カリウム120mg入りスクイブ10と、着火剤（ボロン／硝酸カリウム）1.0g入り着火剤容器40、そして上記ガス発生剤容器50を収納したアルミケ＊

*ーシング製ガス発生器60を組み立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンクによる圧力-時間試験と、薪による加熱試験（ボンファイアー試験）を行った。結果は、表20、表22に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、温度履歴の差はほとんどみられなかった。ボンファイアー試験においても、温度履歴の差は見られなかった。

【0098】〔比較例22～30、31～33〕前記実施例22～30で調製したガス発生剤で、合成樹脂を加えず、他は同組成比率である木粉／蔗糖／塩素酸カリウム／酸化マグネシウム混合物を調製しガス発生剤とした。図8の如く、ガス発生剤容器50に上記ガス発生剤25gを入れて図6の如く封じた。これを12個用意し、室温、120°C×100時間、107°C×400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、ジルコニウム／過塩素酸カリウム120mg入りスクイブ10と、着火剤（ボロン／硝酸カリウム）1.0g入り着火剤容器40、そして上記ガス発生剤容器50を収納したアルミケーシング製ガス発生器60を組み立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンク圧力-時間試験と、薪による加熱試験（ボンファイアー試験）を行った。結果は、表21、表22に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、結果のバラツキが大きかった。ボンファイアー試験では、フィルター破れが発生した。

【0099】

【表17】

自動発火性火薬を用いたガス発生剤パレット中の合成樹脂の有無による影響(1)

— 60 L タンク 試験 —

	No	ガス発生剤 温度履歴	合成樹脂 有 無	ガス発生器 試験温度	着火時間 t(msec)	最高圧力 KPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
実施例	10	室温	有	室温	6.2	206.3	49.4	なし
	11			85°C	5.8	232.9	45.0	なし
	12			-40°C	6.4	175.5	53.1	なし
	13	120°C 100時間	有	室温	6.2	198.9	47.9	なし
	14			85°C	5.9	222.1	44.3	なし
	15			-40°C	6.2	178.3	52.7	なし
	16	107°C 400時間	有	室温	5.8	202.6	51.0	なし
	17			85°C	5.5	228.8	46.1	なし
	18			-40°C	5.9	180.3	53.3	なし

【0100】

50 【表18】

自動発火性火薬を用いたガス発生剤ペレット中の合成樹脂の有無による影響(2)

- 60gタンク試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	合成樹脂 有 無	ガス発生剤 試験温度	着火時間 (msec)	最高圧力 kPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
比較例	10	室温	無	室温	6.7	216.6	57.2	なし
	11			85℃	5.9	277.6	53.2	なし
	12			-40℃	8.1	166.1	71.3	なし
	13	120℃ 100時間	無	室温	7.3	201.5	60.7	なし
	14			85℃	6.4	249.8	51.2	なし
	15			-40℃	8.8	173.3	71.5	なし
	16	107℃ 400時間	無	室温	7.9	232.1	56.3	なし
	17			85℃	6.3	260.9	50.0	なし
	18			-40℃	9.1	172.8	70.6	なし

【0101】

* * 【表19】

自動発火性火薬を用いたガス発生剤ペレット中の
合成樹脂の有無による影響(3)

- ボンファイヤ試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	合成樹脂 有 無	発火迄 加熱時間	発火後のガス 発生剤の外観
実施例	19	室温	有	1分57秒	変化なし
	20	120℃ 100時間	有	2分10秒	変化なし
	21	107℃ 400時間	有	2分12秒	変化なし
比較例	19	室温	無	2分44秒	フィルター 破れ有り
	20	120℃ 100時間	無	2分59秒	フィルター 破れ有り
	21	107℃ 400時間	無	2分53秒	フィルター 破れ有り

【0102】

【表20】

自動発火性火薬を用いたガス発生剤粉末中の合成樹脂の有無による影響(1)

- 60ℓタンク試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	合成樹脂 有 無	ガス発生器 試験温度	着火時間 t(msec)	最高圧力 kPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
実施例	22	室温	有	室温	5.4	211.3	55.1	なし
	23			85℃	5.1	243.7	50.2	なし
	24			-40℃	6.0	173.8	64.8	なし
	25	120℃ 100時間	有	室温	5.2	209.8	57.5	なし
	26			85℃	4.9	251.6	50.3	なし
	27			-40℃	6.2	177.3	66.0	なし
	28	107℃ 400時間	有	室温	5.5	212.2	56.4	なし
	29			85℃	5.2	233.9	52.7	なし
	30			-40℃	6.6	176.5	65.3	なし

【0103】

* * 【表21】

自動発火性火薬を用いたガス発生剤粉末中の合成樹脂の有無による影響(2)

- 60ℓタンク試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	合成樹脂 有 無	ガス発生器 試験温度	着火時間 t(msec)	最高圧力 kPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
比較例	22	室温	無	室温	6.6	202.1	63.2	なし
	23			85℃	4.9	241.5	55.4	なし
	24			-40℃	8.8	158.2	74.6	なし
	25	120℃ 100時間	無	室温	7.9	190.2	65.7	なし
	26			85℃	4.8	227.4	55.6	なし
	27			-40℃	10.3	154.6	89.2	なし
	28	107℃ 400時間	無	室温	7.8	188.1	64.6	なし
	29			85℃	6.5	200.3	60.9	なし
	30			-40℃	11.3	160.1	82.7	なし

【0104】

【表22】

自動発火性火薬を用いたガス発生剤粉末中の
合成樹脂の有無による影響(3)
- ボンファイヤ試験 -

	No	ガス発生剤 温度履歴	合成樹脂 有 無	発火迄 加熱時間	発火後のガス 発生器の外観
実施例	31	室 温	有	1分59秒	変化なし
	32	120℃ 100時間	有	2分07秒	変化なし
	33	107℃ 400時間	有	2分06秒	変化なし
比較例	31	室 温	無	2分41秒	フィルター 破れ有り
	32	120℃ 100時間	無	2分33秒	フィルター 破れ有り
	33	107℃ 400時間	無	2分50秒	フィルター 破れ有り

【0105】次に、着火剤に本発明の自動発火性火薬組成物（炭化水素／オキソハロゲン酸塩／金属酸化物／合成樹脂系）を含ませた場合の実施例を説明する。

〔実施例34～22, 43～45〕自動発火性火薬組成物を以下の方法により調製した。平均粒径0.2mmの塩素酸カリウム（試薬；和光純薬工業製）74.8部に前記軽質酸化マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.2部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、塩素酸カリウム表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。次に平均粒径0.05mmの蔗糖（台糖株式会社製）23.0部に軽質酸化マグネシウム（試薬；和光純薬工業製）1.0部を加え混合した。混合後、光学顕微鏡で観察すると、蔗糖表面に酸化マグネシウムがコーティングされたのが確認出来た。塩素酸カリウム／酸化マグネシウムと、蔗糖／酸化マグネシウムの上記全量を合わせて混合後、シリコン樹脂（信越シリコンKE441T；信越化学工業株式会社製）5.0部を加え、30分間混練した。その後、48時間室温で放置し、樹脂を硬化させ自動発火性火薬組成物を得た。

【0106】図9の如く、着火剤容器40に上記自動発火性火薬組成物2.0gを入れて封じた。これを12個用意し、室温、120℃×100時間、107℃×400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、ジルコニウム／過塩素酸カリウム120mg入りスクイブ10と、アジ化ソーダ系ガス発生剤

55g入りガス発生剤容器50、及び上記自動発火性火薬組成物入り着火剤容器を収納したアルミケーシング製ガス発生器60を組み立てた。このガス発生器を用いて60リットルタンクによる圧力-時間試験と、薪による加熱試験（ボンファイア試験）を行った。結果は、表23、表25に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、温度履歴の差はほとんどみられなかった。また、ボンファイア試験においては、温度履歴の差は見られなかった。尚、着火時間t(msec)は、スクイブの電流が切れてからの圧力が立ち上がる迄の時間とした。

【0107】〔比較例34～42, 43～45〕前記実施例と比較の為、合成樹脂を加えずに蔗糖／塩素酸カリウム／酸化マグネシウムでガス発生剤を調製した。このものを前記実施例と同じく容器に入れて12個用意し、室温、120℃×100時間、107℃×400時間の温度履歴を各4個ずつ与えた。この後、図1で示した如く、着火剤以外は前記実施例と同仕様のガス発生器を組み立てた。このガス発生器を用いて前記実施例と同じ評価試験を行った。結果は表24、表25に示した。60リットルタンク圧力-時間試験で、結果のパラッキが大きかった。ボンファイア試験では、フィルター破れが発生した。

【0108】

〔表23〕

自動発火性火薬を用いた着火剤中の合成樹脂の有無による影響(1)

- 60ℓタンク試験 -

	No	着火剤 温度履歴	合成樹脂 有 無	収発生器 試験温度	着火時間 t(msec)	最高圧力 KPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
実施例	34	室温	有	室温	5.1	143.4	53.3	なし
	35			85℃	4.2	176.2	45.6	なし
	36			-40℃	5.9	127.2	62.1	なし
	37	120℃ 100時間	有	室温	5.3	147.8	54.1	なし
	38			85℃	4.5	170.9	46.6	なし
	39			-40℃	6.3	120.5	65.2	なし
	40	107℃ 400時間	有	室温	5.1	141.7	56.5	なし
	41			85℃	4.3	177.2	46.1	なし
	42			-40℃	6.2	125.5	66.3	なし

【0109】

* * 【表24】

自動発火性火薬を用いた着火剤中の合成樹脂の有無による影響(2)

- 60ℓタンク試験 -

	No	着火剤 温度履歴	合成樹脂 有 無	収発生器 試験温度	着火時間 t(msec)	最高圧力 KPa	最高圧力迄 の時間 msec	外観 異常
比較例	34	室温	無	室温	4.9	146.1	55.5	なし
	35			85℃	4.1	177.3	41.4	なし
	36			-40℃	7.5	109.3	73.6	なし
	37	120℃ 100時間	無	室温	6.0	140.1	59.8	なし
	38			85℃	4.8	168.3	42.3	なし
	39			-40℃	8.8	105.2	83.1	なし
	40	107℃ 400時間	無	室温	6.2	140.8	57.3	なし
	41			85℃	5.0	165.5	43.9	なし
	42			-40℃	9.2	99.8	82.4	なし

【0110】

【表25】

自動発火性火薬を用いた着火剤中の
合成樹脂の有無による影響(3)
- ボンファイヤ試験 -

	No	着火剤 温度履歴	合成樹脂 有・無	発火迄 加熱時間	発火後のガス 発生器の外観
実施例	43	室温	有	2分01秒	変化なし
	44	120℃ 100時間	有	2分06秒	変化なし
	45	107℃ 400時間	有	1分59秒	変化なし
比較例	43	室温	無	2分24秒	フィルター 破れ有り
	44	120℃ 100時間	無	2分32秒	フィルター 破れ有り
	45	107℃ 400時間	無	2分40秒	フィルター 破れ有り

【0111】つぎに、炭化水素／オキシハロゲン酸塩／金属酸化物／合成樹脂系自動発火性火薬組成物における炭水化物、金属酸化物及び合成樹脂の種々の組合せ例を表26により説明する。

【0112】〔実施例46～51、比較例46～51〕表25に示した組合せにおいて、下記割合で混合し火薬組成物とした。

蔗糖（台糖株式会社製）

23.0重量％（実施例46、47と比較例46、49）

デキストリン（試薬：キシダ化学株式会社製）

23.0重量％（実施例48、49と比較例47、50）

セルロース（試薬：和光純薬工業製）

23.0重量％（実施例50、51と比較例48、51）

塩素酸カリウム（試薬：関東化学株式会社製）

74.0重量％（実施例46～51）

77.0重量％（比較例46～51）

MgO（試薬：和光純薬工業製）

2.0重量％（実施例46～48、50と比較例46）

ZnO（試薬：和光純薬工業製）

2.0重量％（実施例49と比較例47）

CaO（試薬：和光純薬工業製）

2.0重量％（実施例51と比較例48）

シリコーン樹脂（一液室温硬化型）（商品名「信越シリコーンKE441T」：信越化学工業株式会社製）（実施例46、48、50と比較例49～51）

ウレタン樹脂（商品名「ハイボン4601」：日立化成ポリマー株式会社製）（実施例47）

ブチルゴム（商品名「ハイボン1010A」：日立化成ポリマー株式会社製）（実施例49）

ポリエステル樹脂（商品名「ハイボン7031L」：日立化成ポリマー株式会社製）（実施例51）

【0113】尚、混合は炭水化物と、金属酸化物を混合し、別に塩素酸カリウムと金属酸化物を混合した後、両者を合わせて混合した。その後、合成樹脂を加え、30分間混練、造粒した後、48時間室温で放置、硬化させた。

【0114】得られた自動発火性火薬組成物は、内容積1リットルのステンレス製容器に圧力センサーを取り付けた試験装置を用いて、この容器中で粒のまま8gを燃焼させ、着火時間と発生圧力を測定した。（1リットルタンク試験）

【0115】尚、自動発火性火薬組成物の着火には、ロダン鉛点火玉とボロン／硝酸カリウム着火剤0.6g入りのスクイブを用いた。着火時間は、スクイブの着火電流が切れてから圧力が発生する迄の時間とした。

【0116】更に自動発火性火薬組成物は、120℃×100時間の温度履歴を与え、耐熱老化性を調べた。自動発火性火薬組成物の自動発火温度は、示差熱分析装置（型名DSC220：セイコー電子工業株式会社製）をもちいて測定した。以上の試験の結果をまとめて表26に示した。

【0117】

【表26】

	NO	成 分					初 期 性 能			120 ℃100 時間後性能			
		炭 水 化 物		塩素酸 カリウム 平均粒径	金属酸化物		合成樹脂	燃焼 時間 msec	最高 圧力 atm	自動 発火 温度 ℃	燃焼 時間 msec	最高 圧力 atm	自動 発火 温度 ℃
		種 類	平均 粒径mm		種 類	平均粒径 mm							
実施例	46	蔗 糖	0.02	0. 2	MgO	0.001以下	ポリウ	3 8	42.6	173	3 7	43.0	1 7 5
	47	蔗 糖	0.02	0. 2	MgO	0.001以下	ポリウ	4 0	39.5	174	4 1	39.7	1 7 4
	48	ポリシリ	0.01	0. 1	MgO	0.001以下	ポリウ	4 5	38.0	203	4 4	37.0	2 0 6
	49	ポリシリ	0.01	0. 1	ZnO	0. 0 3	ポリウ	4 3	35.3	188	4 2	36.4	2 0 0
	50	粉末セル	0.03	0. 1	MgO	0.001以下	ポリウ	4 9	27.3	222	4 8	26.2	2 2 4
	51	粉末セル	0.03	0. 1	CaO	0. 0 1	ポリウ	5 1	31.1	225	4 7	27.0	2 2 6
比較例	46	蔗 糖	0.02	0. 2	MgO	0.001以下	無	4 3	40.5	188	4 4	39.0	1 9 3
	47	ポリシリ	0.01	0. 1	ZnO	0. 0 3	無	5 1	34.2	220	5 3	30.1	2 3 1
	48	粉末セル	0.03	0. 1	CaO	0. 0 1	無	5 7	29.9	248	6 2	27.3	2 5 5
	49	蔗 糖	0.02	0. 2	無	—	ポリウ	2 5	43.7	169	不着火	—	—
	50	ポリシリ	0.01	0. 1	無	—	ポリウ	3 3	34.6	195	不着火	—	—
	51	粉末セル	0.03	0. 1	無	—	ポリウ	4 6	28.0	219	不着火	—	—

【0118】実施例46～51においては、本発明の仕様を満たす条件である為、初期性能と、120℃×100時間の耐熱老化後との間に、性能にほとんど変化は見られず、特に自動発火温度の再現性は良好であった。

【0119】比較例46～48は、合成樹脂が存在しなかった為、自動発火温度が高くなり、また120℃×100時間の耐熱老化後は更に自動発火温度は上昇した。比較例49～51は、金属酸化物が存在しなかった為、120℃×100時間の耐熱老化後は不着火となった。また自動発火温度も測定出来なかった。尚、耐熱老化後の性状は、実施例と比較例46～48が変化なかったの比べ、比較例49～51では加熱により黒褐色に変色していた。

【0120】以上により、本発明の自動発火性火薬組成物は、特定の高圧領域で自動発火する機能を持ち、120℃×100時間の耐熱老化後も安定した燃焼性能を維持した。

【0121】

【発明の効果】以上詳細に説明した様に、本発明のエアバッグ用ガス発生器は、スクイブ、着火剤又はガス発生剤のうちの少なくとも一つに、炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物からなる自動発火性火薬組成物を含ませることによって、特別な収納スペースをケーシングに準備する必要がなく、ケーシングとの熱伝導に特別の配慮を施すことなく、安全でかつ220℃までの低温において自動発火機能を持ち、しかも長期間安定した性能を維持することが出来る為、高温で機械的強度が低下する軽合金素材等をケーシングとするガス発生器として最適なものである。外部からの熱伝導が良くない場合に

は、炭水化物、オキソハロゲン酸塩、金属酸化物、合成樹脂からなる自動発火性火薬組成物を含ませると、200℃までの低温における自動発火機能をより確実にものにすることができる。

【0122】特に、スクイブに本発明の自動発火性火薬組成物を含ませると、ガス発生剤や着火剤に含ませた場合に比較して、自動発火後もスクイブが発火せず、ケーシング内に残留火薬が存在するという危険性が全くなくなる。また、従来のように点火薬兼用の自動発火剤のように経時劣化によって生じる酸性物質によりスクイブの電極線が腐食し、通常の作動時にスクイブが発火せず不作動となる恐れがなくなる。さらに、自動発火機能を有するスクイブとしての種々の適用が可能になる。

【0123】特に、ガス発生剤に本発明の自動発火性火薬組成物を含ませると、従来のようにアジ化ソーダを主成分とするものに比較すると、吸湿しても有毒なガスを発生することがなく、長時間高温にさらされても安定な性能を維持し、通常作動時には適度な燃焼速度を有する新規なガス発生剤を内蔵したガス発生器となる。

【0124】更に、着火剤に本発明の自動発火性火薬組成物を含ませると、従来のように着火剤と自動発火剤を兼用しているものに比較して、高温安定性にすぐれ、充分な燃焼速度を有するものにできるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のエアバッグ用ガス発生器の断面図である。

【図2】 本発明のエアバッグ用ガス発生器の断面図である。

51

【図 3】 本発明の自動発火性火薬組成物を含むスクイブの断面図である。

【図 4】 本発明の自動発火性火薬組成物を含むスクイブの断面図である。

【図 5】 本発明の自動発火性火薬組成物を含むスクイブの断面図である。

【図 6】 ガス発生剤容器の斜視図である。

【図 7】 本発明の自動発火性火薬組成物によるガス発生剤ペレットを収納したガス発生剤容器の断面図である。

【図 8】 本発明の自動発火性火薬組成物によるガス発生剤粉末を収納したガス発生剤容器の断面図である。

【図 9】 本発明の自動発火性火薬組成物による着火剤を収納した着火剤容器の断面図である。

【図 10】 本発明の自動発火性火薬組成物による着火剤を収納した着火剤容器の断面図である。

52

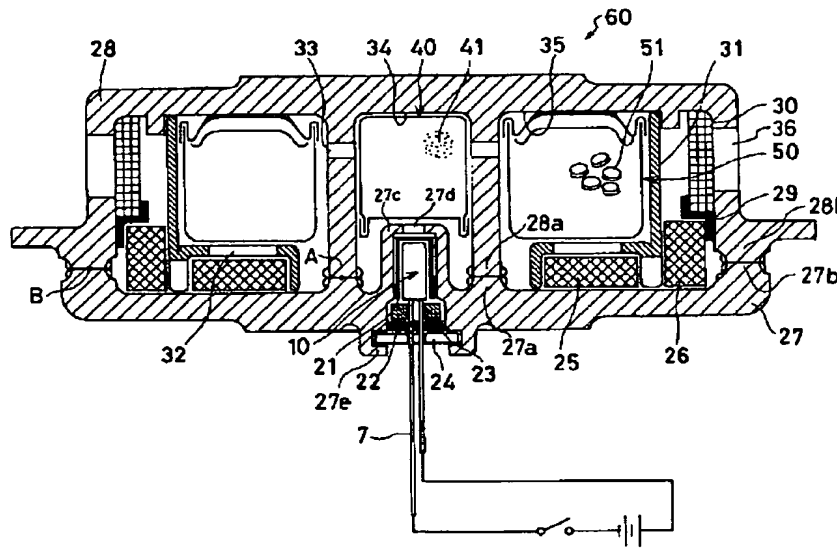
【図 11】 本発明の自動発火性火薬組成物を含むスクイブを圧力試験器に取り付けた図である。

【図 12】 本発明の自動発火性火薬組成物を含むスクイブを発火試験器に取り付けた図である。

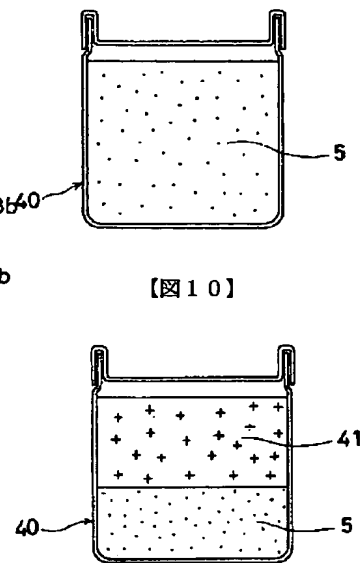
【符号の説明】

1 スクイブ塞栓、2 電橋線、4 点火薬、5 自動発火性火薬組成物、6 スクイブカップ、7 電極リードピン、8 火薬室、9 スクイブシース、10、11、12 スクイブ、21 スクイブカバー、22 フェライトビーズ、23 第1押え板、24 第2押え板、27 下ケーシング、27f ポス部、28 上ケーシング、29 フィルターカバー、30 フィルター、31 インナーウォール、32 オリフィス、33 オリフィス、34 着火剤室、40 着火剤容器、41 着火剤、50 ガス発生剤容器、51 ガス発生剤、52 セラミッククッション

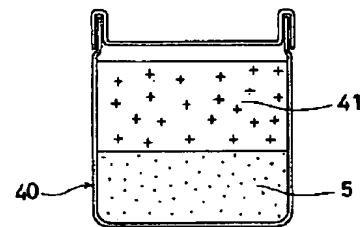
【図 1】



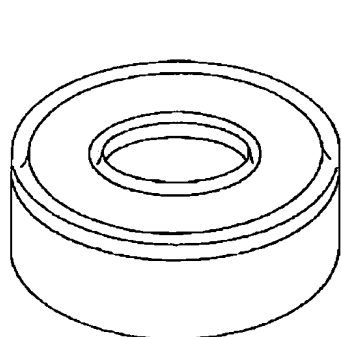
【図 9】



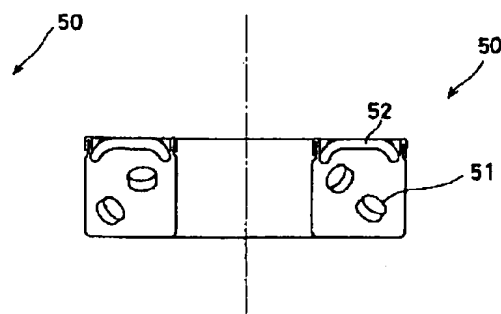
【図 10】



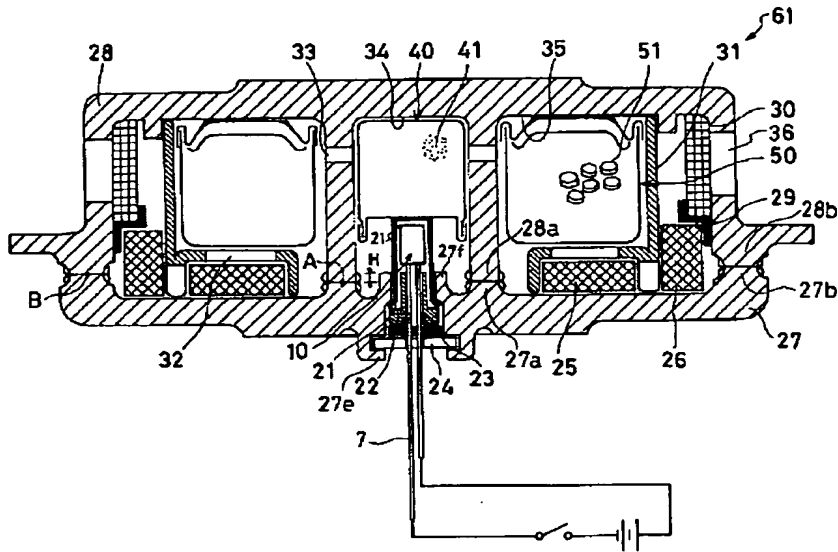
【図 6】



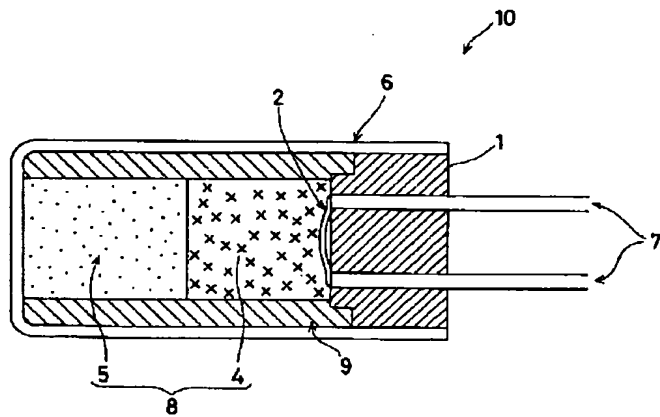
【図 7】



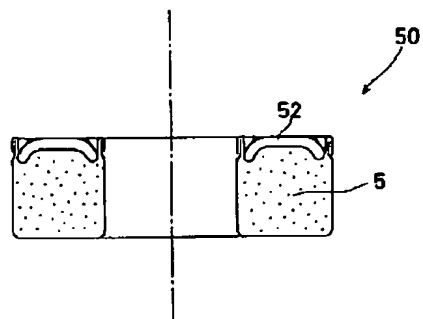
【図2】



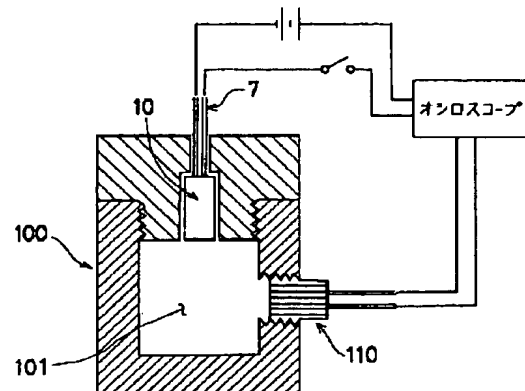
【図3】



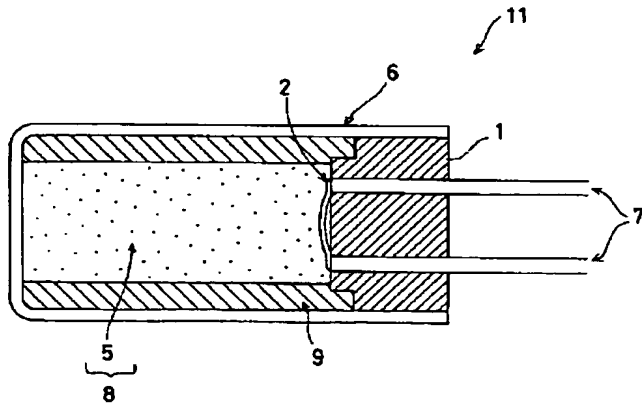
【図8】



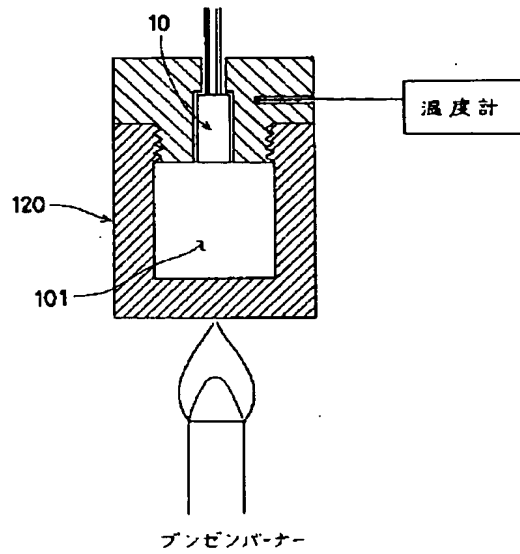
【図11】



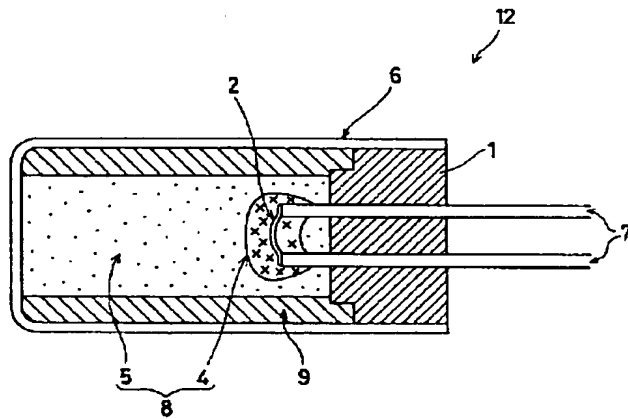
【図4】



【図12】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 村上 正治
山口県厚狭郡山陽町大字郡2300 日本化薬
株式会社厚狭工場内

(72)発明者 佐藤 英史
兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化
薬株式会社姫路工場内

(72)発明者 田口 通久
兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化
薬株式会社姫路工場内センサー・テクノロ
ジー株式会社姫路テクニカルセンター内